

**POLYAZO COMPOUND OR ITS SALT AND DYE POLARIZING MEMBRANE
CONTAINING THE SAME**

Patent number: JP2002275381
Publication date: 2002-09-25
Inventor: OTA YOSHITERU; HAYASHI SHIGETOSHI; ASHIDA TORU
Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD
Classification:
- **international:** C09B31/20; G02B5/30
- **european:**
Application number: JP20010261128 20010830
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2002275381

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a salt of a polyazo compound which is useful for a dyestuff in a dye polarizing membrane.

SOLUTION: The salt is a salt of a polyazo compound represented by formula (1), [wherein A is naphthyl having 1-3 sulfos, or phenyl having 1-2 water-soluble groups selected from sulfo and carboxy and having optionally a lower alkyl group or a lower alkoxy group; R<1> -R<6> are each hydrogen, a lower alkyl group or a lower alkoxy group; R<7> is hydrogen or sulfo; D is -NHCO-, -N=N- or -NH-; E is phenyl having optionally 1-3 groups selected from hydroxy, amino, nitro, sulfo, carboxy, a lower alkyl group and a lower alkoxy group].

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275381

(P 2 0 0 2 - 2 7 5 3 8 1 A)

(43) 公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C09B 31/20		C09B 31/20	2H049
G02B 5/30		G02B 5/30	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-261128 (P 2001-261128)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成13年8月30日(2001.8.30)	(72) 発明者	太田 義輝 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-2360 (P 2001-2360)	(72) 発明者	林 成年 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成13年1月10日(2001.1.10)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

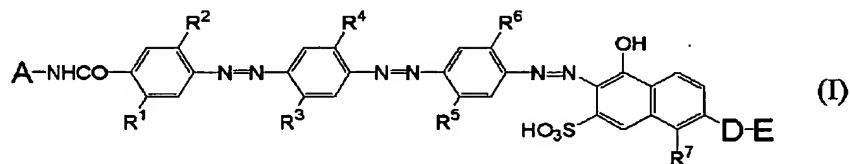
(54) 【発明の名称】 ポリアゾ化合物又はその塩及びそれらを含む染料系偏光膜

(57) 【要約】

【解決手段】 下式 (I)

【課題】 染料系偏光膜中の染料として有用なポリアゾ化合物の塩を提供する。

【化1】



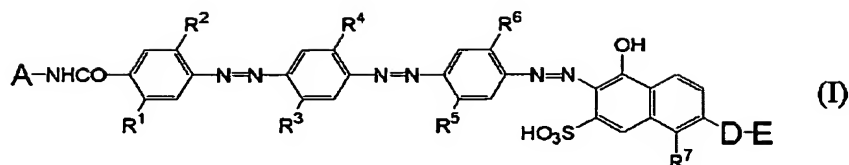
(式中、Aは、1～3個のスルホを有するナフチルを表すか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の水溶性基を有し、低級アルキル又は低級アルコキシを有してもよいフェニルを表す。R¹～R⁶は水素、低級アルキル又は低級アルコキシを、R⁷は水素又はスル

ホを、Dは-NHCO-、-N=N-、-NH-を、Eはヒドロキシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、低級アルキル及び低級アルコキシから選ばれる1～3個の基を有してもよいフェニルを表す。)で示されるポリアゾ化合物の塩等。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式 (I)

【化1】



(式中、Aは、1～3個のスルホを有するナフチルを表すか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の水溶性基を有し、低級アルキル若しくは低級アルコキシを有していてもよいフェニルを表し、R¹～R⁴は、同一又は相異なり、水素、低級アルキル若しくは低級アルコキシを表し、R⁷は水素若しくはスルホを表し、Dは-NHCO-、-N=N-若しくは-NH-を表し、Eはヒドロキシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、低級アルキル及び低級アルコキシから選ばれる1～3個の基を有していてもよいフェニルを表す。)で示されるポリアゾ化合物又はその塩。

【請求項2】 Aが、2～3個のスルホを有する2-ナフチルであるか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の水溶性基を有するフェニルである請求項1に記載のポリアゾ化合物又はその塩。

【請求項3】 R¹～R⁴が、同一又は相異なり、水素若しくはメチルである請求項1～2に記載のポリアゾ化合物又はその塩。

【請求項4】 Eが、p-ヒドロキシフェニル若しくはp-アミノフェニルである請求項1～3に記載のアゾ化合物又はその塩。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のポリアゾ化合物又はその塩を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜。

【請求項6】 偏光膜基材が、ポリビニルアルコール系の樹脂からなるフィルムである請求項5に記載の染料系偏光膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアゾ化合物又はその塩、及び、それらを含有してなる染料系偏光膜に関するものである。

【0002】

【0007】 (式中、Aは、1～3個のスルホを有するナフチルを表すか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の水溶性基を有し、低級アルキル若

【従来の技術】 偏光膜は、延伸配向したポリビニルアルコール系のフィルム又は、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸若しくはポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエん系のフィルム等の偏光膜基材に、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を含有させて製造される。これらのうち、ヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能には優れるものの、熱に対する耐久性や水に対する耐久性が劣るため、高温・高湿の状態ではその性能が低下するという問題がある。このような耐久性を向上させるために、ホルムアルデヒド又はホウ酸を含む水溶液で処理する方法や、透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法等が考えられているが、未だ十分とはいえない。

【0003】 一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜は、ヨウ素系偏光膜に比べて熱及び水に対する耐久性に優れるものの、一般に初期偏光性能が劣る傾向があり、特に初期偏光性能に優れた偏光膜用のポリアゾ染料が要望されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、偏光膜製造時の染色性が良好であり、偏光性能や、高温、高湿条件における耐久性及び耐光性に優れ、且つ、高分子フィルムに二色性染料を吸着配向させてなる液晶プロジェクター用途等の偏光膜において、500～580nmの範囲の領域をカバーする染料を探索した結果、特定のポリアゾ化合物又はその塩が上記目的を達成することを見出して、本発明を完成するに至った。

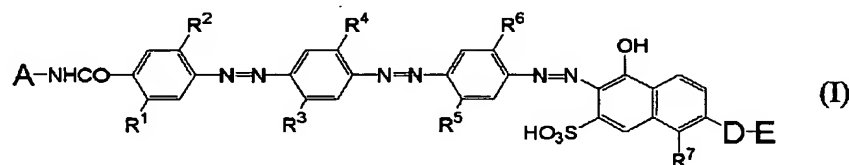
【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、(イ)

下式 (I)

【0006】

【化2】



くは低級アルコキシを有していてもよいフェニルを表し、R¹～R⁴は、同一又は相異なり、水素、低級アルキル若しくは低級アルコキシを表し、R⁷は水素若しくは

スルホを表し、Dは $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 若しくは $-\text{NH}-$ を表し、Eはヒドロキシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、低級アルキル及び低級アルコキシから選ばれる1～3個の基を有していてもよいフェニルを表す。)で示されるポリアゾ化合物又はその塩、並びに、(ロ)上記(イ)のポリアゾ化合物又はその塩を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】上式(I)におけるAは、1～3個のスルホを有するナフチルであるか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の水溶性基を有し、低級アルキル若しくは低級アルコキシを有していてもよいフェニルである。該低級アルキル及び低級アルコキシとしては、炭素数1～4の直鎖若しくは分岐状の基が好ましい。低級アルキルの具体例としては、メチル、エチル及びプロピル等が挙げられる。低級アルコキシの具体例としては、メトキシ、エトキシ及びプロポキシ等が挙げられる。

【0009】上記Aで示されるフェニルとしては、例えば、2-、3-又は4-スルホフェニル、2-、3-又は4-カルボキシフェニル、2-、4-又は2-、5-ジスルホフェニル、3-、5-ジカルボキシフェニル、2-カルボキシ-4-又は-5-スルホフェニル、及び2-又は3-メチル-4-スルホフェニル等が挙げられる。上記Aで示されるナフチルの具体例としては、5-、6-、7-又は8-スルホ-2-ナフチル、4-、5-、

6-又は7-スルホ-1-ナフチル、1-、5-、6-、8-、4-、8-、5-、7-又は3-、6-ジスルホ-2-ナフチル、3-、6-又は4-、6-ジスルホ-1-ナフチル、及び、1-、5-、7-、3-、6-、8-又は4-、6-、8-トリスルホ-2-ナフチル等が挙げられる。Aで示されるナフチルとしては、スルホを2～3個有するナフチルが好ましく、1-、5-、6-、8-、4-、8-、5-、7-又は3-、6-ジスルホ-2-ナフチル等のジスルホ-2-ナフチルが特に好ましい。上記のAとしては、殊に4-スルホフェニル及びジスルホ-2-ナフチルが好ましい。

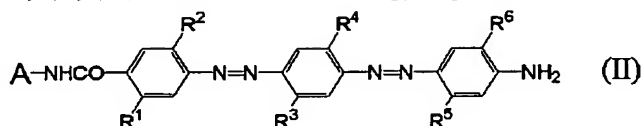
【0010】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、同一又は相異なり、水素、低級アルキル若しくは低級アルコキシである。該低級アルキル及び低級アルコキシとしては、先にAで示されるフェニルにおける置換基として例示した基が挙げられる。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ としては、水素又はメチルが好ましい。

【0011】Eはヒドロキシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、低級アルキル及び低級アルコキシから選ばれる1～3個の基を有していてもよいフェニルである。該低級アルキル及び低級アルコキシとしては、先にAで示されるフェニルにおける置換基として例示した基が挙げられる。

【0012】ポリアゾ化合物(I)又はその塩は、例えば、以下に述べる方法によって製造することができる。即ち、先ず、下式(II)

【0013】

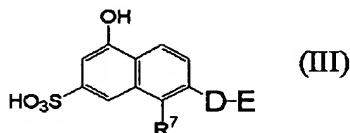
【化3】



【0014】(式中、A及び $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は前記の意味を表す。)で示されるビスアゾ化合物を、酸性の水性媒体中、5～40℃の条件下で亜硝酸ナトリウムとジアゾ化反応させる。次いで、得られたジアゾ化物を、下式(III)

【0015】

【化4】

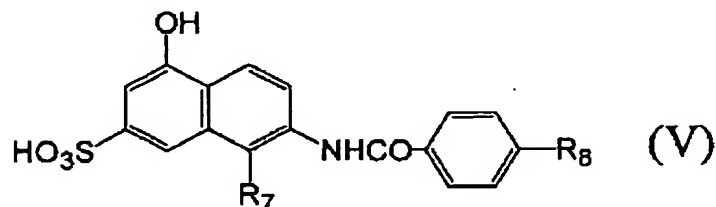
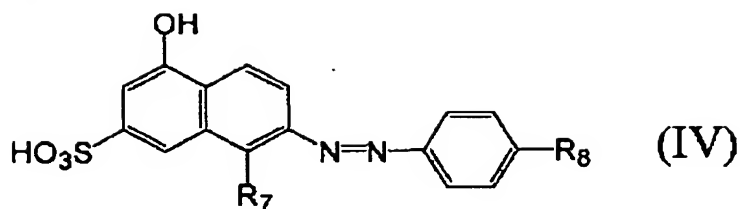


【0016】(式中、 R^1 、D及びEは前記の意味を表す。)で示されるナフトール化合物と、水性媒体中で、5～40℃、pH6～11の条件下で反応させることにより、ポリアゾ化合物(I)又はその塩を得ることができる。

【0017】式(III)で示される化合物としては、下式(IV)又は(V)

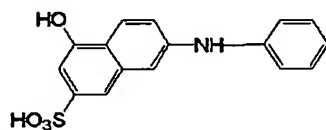
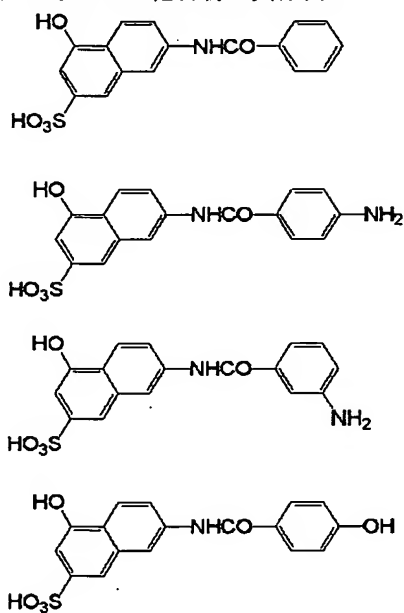
【0018】

【化5】



【0019】(式中、R'は前記の意味を、R⁸は水素、アミノ又はヒドロキシを表す。)が好ましい。

【0020】式(III)で示される化合物の具体例とし



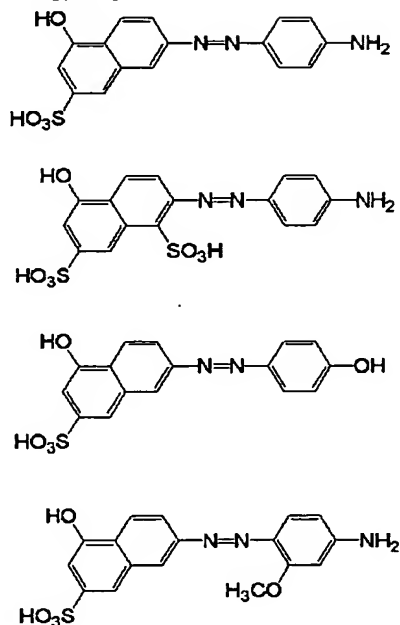
【0022】等が挙げられる。

【0023】ポリアゾ化合物(1)の塩としては、例えば、

ては、例えば、

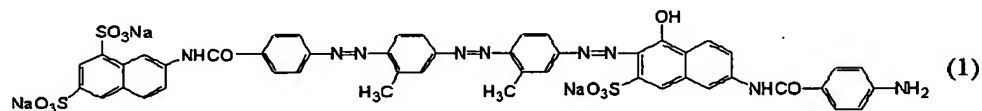
【0021】

【化6】



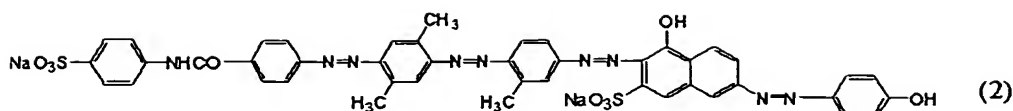
【0024】

【化7】



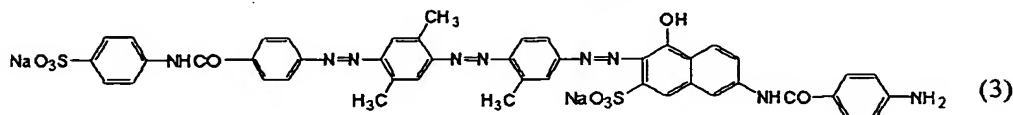
【0025】

【化8】



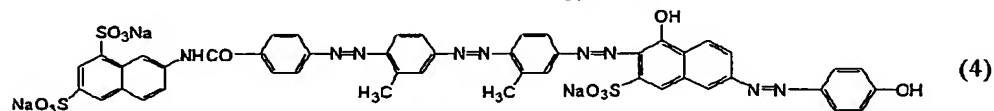
【0026】

【化9】



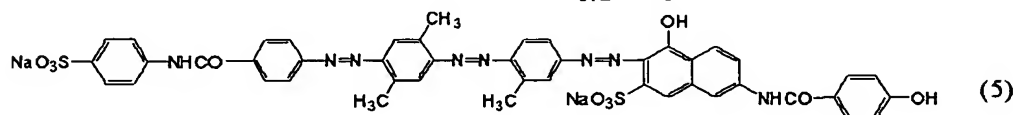
【0027】

10 【化10】



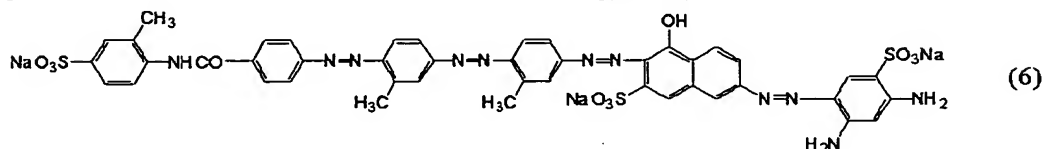
【0028】

【化11】



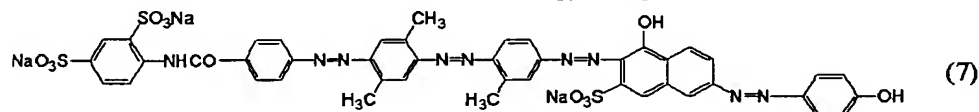
【0029】

20 【化12】



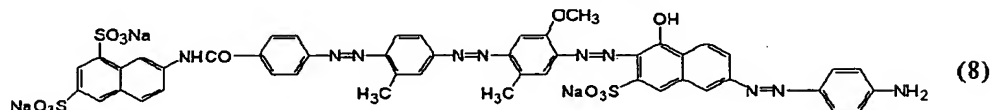
【0030】

【化13】



【0031】

【化14】



【0032】等が挙げられる。

【0033】ポリアゾ化合物(I)の塩としては、リチウム塩やナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカリ金属塩、アンモニウム塩、及び、エタノールアミン塩やアルキルアミン塩のような有機アミン塩等が挙げられる。

ポリアゾ化合物(I)を偏光膜基材に含有させる場合は、ナトリウム塩の形で用いるのが好ましい。

【0034】ポリアゾ化合物(I)又はその塩を偏光膜基材に含有させて偏光膜とする場合は、他の有機染料と併用することにより、色相を補正し、偏光性能を向上させることができる。この場合に用いられる有機染料としては、二色性の高いものであればいかなる染料でもよいが、特に耐光性に優れる染料を選択することにより、液晶プロジェクター用途に適した偏光膜とすることができる。

【0035】かかる有機染料の具体例としては、カラー・インデックス・ジェネリック・ネーム(Color Index Generic Name)で表して、以下のものが例示される。

【0036】シー・アイ・ダイレクト・イエロー 12

シー・アイ・ダイレクト・イエロー 28

シー・アイ・ダイレクト・イエロー 44

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 26

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 107

シー・アイ・ダイレクト・レッド 2

シー・アイ・ダイレクト・レッド 31

シー・アイ・ダイレクト・レッド 79

シー・アイ・ダイレクト・レッド 81

シー・アイ・ダイレクト・レッド 247

50 【0037】本発明の染料系偏光膜は、ポリアゾ化合物

(I) 又はその塩からなる、或いは、さらに他の有機染料を含んでなる二色性染料を、偏光膜基材である高分子フィルムに公知の方法で含有させることによって、製造することができる。この高分子フィルムとしては、例えば、ポリビニルアルコール系の樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン／酢酸ビニル(EVA)樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂等からなるものが利用される。ここでいうポリビニルアルコール系の樹脂には、ポリ酢酸ビニルの部分又は完全ケン化物であるポリビニルアルコール自体の他、ケン化EVA樹脂のような、酢酸ビニルと他の共重合可能な単量体、例えば、エチレンやプロピレンのようなオレフィン類、クロトン酸やアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸類、不飽和スルホン酸類、ビニルエーテル類等との共重合体のケン化物、さらにはポリビニルアルコールをアルデヒドで変性したポリビニルホルマールやポリビニルアセタール等も包含される。偏光膜基材としては、ポリビニルアルコール系のフィルム、特にポリビニルアルコールフィルムが、染料の吸着性及び配向性の点から好適に用いられる。

【0038】このような高分子フィルムに二色性染料を含有させるにあたっては、通常、高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、例えば次のようにして行うことができる。まず、二色性染料を水に溶解して染浴を調製する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は0.0001～10重量%の範囲から選択される。又、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば、芒硝を染浴中で0.1～10重量%用いるのが好適である。このようにして調製した染浴に高分子フィルムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40～80℃である。二色性染料の配向は、高分子フィルムを延伸することによって行われる。延伸する方法としては、例えば湿式法や乾式法等のいずれの方法を採用してもよい。高分子フィルムの延伸は、染色の前に行っても、染色の後に行ってもよい。

【0039】二色性染料を含有させ、配向させた高分子フィルムは、必要に応じて、公知の方法によりホウ酸処理等の後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率、偏光度及び耐久性を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理は、用いる高分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的には1～1

5重量%、好ましくは5～10重量%の範囲の濃度のホウ酸水溶液を用いて、30～80℃、好ましくは50～80℃の温度範囲で行われる。更には必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液でフィックス処理を併せて行ってもよい。

【0040】このようにして得られる染料系偏光膜は、その片面又は両面に、光学的透明性及び機械的強度に優れる保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜を形成する材料は、従来から使用されているものでよく、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン／六フッ化プロピレン共重合体のようなフッ素樹脂系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、ポリアミド系フィルム等が用いられる。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例により、何ら限定されるものではない。例中の「%」及び「部」は、特記ない限り、重量%及び重量部である。

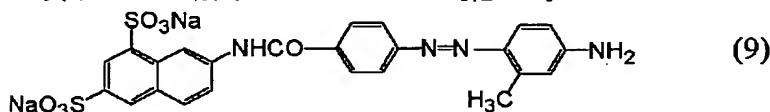
20 【0042】実施例1

7-アミノ-1, 3-ナフタレンジスルホン酸モノカリウム146部を水310部に加え、28%水酸化ナトリウム液でpH7とした。この液を80℃に昇温後、同温度で4-ニトロベンゾイルクロリド79部を徐々に加えた。この間、28%水酸化ナトリウム液でpH7を維持した。その後、1時間保温してニトロ化合物を得た。このニトロ化合物のニトロ基を鉄粉により還元してアミノ基に変換し、対応するアミド化合物を得た。

【0043】このアミド化合物135部と亜硝酸ナトリウム25部を水660部に加え、常温で、35%塩酸100部を加えて2時間攪拌してアミノ基をジアゾニウム塩に変換し、ジアゾ化合物aの反応液を得た。別途、N-スルホメチル-m-トルイジン(b)75部と重炭酸ソーダ107部を水940部に加え室温で攪拌した。得られた混合液に、ジアゾ化合物aの反応液を1時間かけて仕込み、更に1時間攪拌してカップリング反応を行った後、水酸化ナトリウムによりアルカリ性にした条件で、スルホメチル基を加水分解してアミノ基に変換し、下式(9)で示されるモノアゾ化合物を得た。

【0044】

【化15】

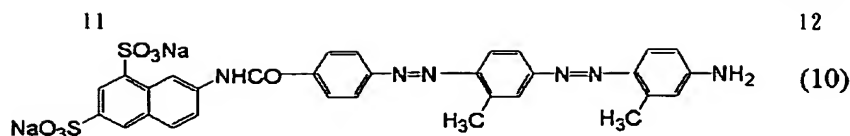


【0045】このモノアゾ化合物を、塩酸酸性下、亜硝酸ナトリウムと反応させてジアゾ化合物cの反応液を得た。該ジアゾ化合物cの反応液にN-スルホメチル-m-トルイジン(d)を加えて前記と同様にカップリング反応後、得られた反応液を水酸化ナトリウムでアルカリ

性条件にし、スルホメチル基を加水分解後、下式(10)で示されるビスアゾ化合物を得た。

【0046】

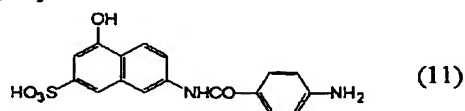
【化16】



【0047】次に、式(10)で示されるビスアゾ化合物54部を、塩酸性下、亜硝酸ナトリウムと反応させてジアゾ化合物eの反応液を得た。別途、下式(11)

【0048】

【化17】



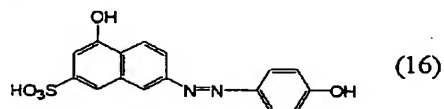
【0049】で示される化合物29部及び重炭酸ソーダ23部を、水150部及びN-メチルピロリジノン150部の混合液に加え、ナトリウム塩の液を調製した。この調製液を攪拌しながら、先に得たジアゾ化合物eの反応液を2時間かけて滴下し、滴下後2時間攪拌して、上式(1)で示されるトリスアゾ化合物の塩を得た。この塩の λ_{\max} は、水性媒体中で539nmであった。

【0050】実施例2

7-アミノ-1,3-ナフタレンジスルホン酸モノカリウムに代えてスルファニル酸を、N-スルホメチル-m-トルイジン(b)に代えてN-スルホメチル-2,5-キシリジンを、式(11)の化合物に代えて下式(16)

【0051】

【化18】



【0052】で示されるモノアゾ化合物をそれぞれ用いる以外は、実施例1に準拠して前記式(2)のポリアゾ化合物の塩を得た。この塩の λ_{\max} は水性媒体中で558nmであった。

【0053】実施例3

7-アミノ-1,3-ナフタレンジスルホン酸モノカリウムに代えてスルファニル酸を、N-スルホメチル-m-トルイジン(b)に代えてN-スルホメチル-2,5-キシリジンを各々用いる以外は、実施例1に準拠して上式(3)のポリアゾ化合物の塩を得た。この塩の λ_{\max} は水性媒体中で539nmであった。

【0054】実施例4

上式(11)の化合物に代えて上式(16)の化合物を用いる以外は、実施例1に準拠して上式(4)のポリアゾ化合物の塩を得た。この塩の λ_{\max} は水性媒体中で550nmであった。

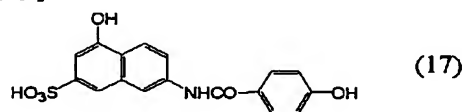
【0055】実施例5

7-アミノ-1,3-ナフタレンジスルホン酸モノカリ

ウムに代えてスルファニル酸を、N-スルホメチル-m-トルイジン(b)に代えてN-スルホメチル-2,5-キシリジンを、式(11)の化合物に代えて下式(17)

【0056】

10 【化19】



【0057】で示される化合物を各々用いる以外は、実施例1に準拠して上式(5)のポリアゾ化合物の塩を得た。この塩の λ_{\max} は水性媒体中で537nmであった。

【0058】実施例6

厚さ75 μ mのポリビニルアルコールフィルム〔クラレビニロン#7500、(株)クラレ製品〕を縦一軸に5倍延伸して、偏光膜基材とした。このポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま、実施例1で得た式(1)で示されるトリスアゾ化合物の塩を0.025%、芒硝(染色助剤)を0.2%の濃度とした70℃の水溶液に浸漬した。次に78℃の7.5%ホウ酸水溶液に5分間浸漬したのち取り出して、20℃の水で20秒間洗浄し、50℃で乾燥することにより、偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} (膜の延伸方向の透過率が最小となる波長。以下、同じ。)は550nmであり、この偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。又、長時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

【0059】実施例7

染色浴の温度を65℃に変更し、且つ、ホウ酸処理の温度を73℃に変更する以外は、実施例6と同様にして、偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} は550nmであった。この偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。又、長時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

40 【0060】実施例8

厚さ75 μ mのポリビニルアルコールフィルム〔クラレビニロン#7500、(株)クラレ製品〕を縦一軸に5倍延伸して、偏光膜基材とした。このポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま、実施例2で得たポリアゾ化合物の塩(2)を0.025%、芒硝(染色助剤)を0.2%の濃度としてpH11に調整した70℃の水溶液に浸漬した。次に78℃の7.5%ホウ酸水溶液に5分間浸漬したのち取り出して、20℃の水で20秒間洗浄し、50℃で乾燥することにより、偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} は560nmであり、この

偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高湿の状態で長時間にわたる耐久性を示した。又、長時間暴露に対する耐光性も優れていた。

【 0 0 6 1 】 実施例 9

ポリアゾ化合物の塩を下表 1 に記載のポリアゾ化合物の塩に変更する以外は、実施例 8 と同様にして、偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} は下表 1 に記載の値であった。これらの偏光膜は高い偏光度を有し、高温・高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。又、長時間暴露に対する耐光性も優れていた。

【 0 0 6 2 】 表 1

ポリアゾ化合物の塩	λ_{\max}
式 (2) の化合物の塩	5 6 0 nm
式 (3) の化合物の塩	5 4 0 nm
式 (4) の化合物の塩	5 5 0 nm

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】本発明のポリアゾ化合物又はその塩を含む染料系偏光膜は、高い偏光性能を示し、耐久性と長時間暴露に対する耐光性に優れるので、緑チャンネル用の液晶プロジェクター等の各種液晶表示体用途に好適である。

10

フロントページの続き

(72)発明者 芦田 徹
大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 98 号 住
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA28 BB43 BC09 BC10